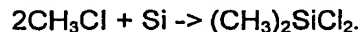


PROCEDE DE SYNTHESE DIRECTE D'ALKYLHALOGENOSILANES

La présente invention se rapporte à des améliorations concernant le procédé industriel mis en œuvre pour la synthèse directe d'alkylhalogénosilanes.

5 Le procédé industriel de fabrication d'alkylhalogénosilanes et, par exemple, de diméthylchlorosilane dénommé par la suite DMDCS est un procédé bien connu qui est décrit notamment dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique US-A-2 380 995, ainsi que dans l'ouvrage de Walter NOLL, Chemistry and Technology of Silicones, 1968, édition Académie Press Inc., LONDON, pages 26-41.

10 Selon ce procédé dit de "synthèse directe" ou "synthèse de Rochow", on fabrique directement les alkylhalogénosilanes, par exemple le DMDCS, par réaction du chlorure de méthyle sur une masse solide, dite masse de contact, formée de silicium et d'un catalyseur comprenant du cuivre, suivant la réaction :



15 En réalité il se forme au cours de la synthèse directe d'autres co-produits tels que ceux mentionnés ci-après : d'autres alkylhalogénosilanes comme le méthyltrichlorosilane CH_3SiCl_3 dénommé par la suite MTCS et le triméthylchlorosilane $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ dénommé par la suite TMCS ; des alkylhydrogénosilanes halogénés comme par exemple le méthylhydrogénéodichlorosilane $(\text{CH}_3)\text{HSiCl}_2$ dénommé par la suite MHDCS ; et des
20 produits lourds qui sont des polysilanes, et en particulier des disilanes comme par exemple le triméthyltrichlorodisilane $(\text{CH}_3)_3\text{Si}_2\text{Cl}_3$ et le diméthyltétrachlorodisilane $(\text{CH}_3)_2\text{Si}_2\text{Cl}_4$.

A propos de la composition de la masse de contact, il est connu d'utiliser le cuivre, pris sous forme de cuivre métallique ou sous forme de composés chimiques à base de
25 cuivre, comme catalyseur de la réaction de synthèse directe. Il est également connu, dans le but d'amener les performances de la synthèse directe à un niveau économiquement viable, de rajouter dans la masse de contact un ou plusieurs additif(s) promoteur(s). Ces additifs promoteurs peuvent être : le zinc ou un halogénure de zinc (brevet US-A-2 464 033) ; l'aluminium (brevets US-A-2 403 370 et 2 427 605) ; l'étain, le
30 manganèse, le nickel et l'argent (brevet britannique GB-A-1 207 466) ; le cobalt (brevet britannique GB-A-907 161) ; le chlorure de potassium (brevet soviétique SU-A-307 650) ; l'arsenic ou un composé de l'arsenic (brevet US-A-4 762 940) ; le césium ou un composé du césium (EP-A-1 138 678) ; un additif choisi parmi l'élément phosphore, un phosphure métallique et un composé apte à fournir un phosphure métallique dans la masse
35 réactionnelle de la synthèse directe (brevet US-A-4 601 101) ; des mélanges particuliers de certaines des espèces précitées (FR-A-2 848 124 et FR-A-2 848 211).

Il a maintenant été trouvé, et c'est ce qui constitue l'objet de la présente invention,

que :

- dans le cas de la mise en œuvre d'une synthèse directe où la masse de contact est formée de silicium et d'un système catalytique comportant un catalyseur au cuivre et un groupe d'additifs promoteurs à base de zinc et d'étain,
- 5 - si d'une part le catalyseur au cuivre est engagé sous la forme de cuivre métallique et/ou d'un halogénure de cuivre, et d'autre part la masse de contact renferme en outre un additif promoteur complémentaire judicieusement choisi parmi les dérivés des acides du phosphore,
- on observe alors : d'une part une amélioration sensible de la sélectivité en dialkyldihalogénosilane, et par exemple en DMDCS, évaluée par le rapport moyen MTCS/DMDCS, et d'autre part un abaissement sensible de la teneur pondérale en produits "lourds" par rapport aux silanes obtenus, tout en maintenant une activité moyenne très satisfaisante de la masse de contact, ladite activité étant évaluée en poids des silanes obtenus par heure et par kilogramme de silicium engagé.
- 10
- 15 D'autres avantages liés à la mise en œuvre de la présente invention apparaîtront dans la suite du présent mémoire.

La présente invention propose en conséquence un procédé de préparation d'alkylhalogénosilanes par réaction d'un halogénure d'alkyle, de préférence CH_3Cl , avec une masse solide, dite masse de contact, formée de silicium et d'un système catalytique

20 comportant (α) un catalyseur au cuivre, et (β) un groupe d'additifs promoteurs comprenant :

- un additif $\beta 1$ choisi parmi le zinc métallique, un composé à base de zinc et un mélange de ces espèces,
- un additif $\beta 2$ choisi parmi l'étain, un composé à base d'étain et un mélange de ces espèces,
- 25 - éventuellement un additif $\beta 3$ choisi parmi le césium, le potassium, le rubidium, un composé dérivé de ces métaux et un mélange de ces espèces,

ledit procédé de synthèse directe étant caractérisé par les points suivants pris en combinaison :

- le catalyseur au cuivre (α) est sous la forme de cuivre métallique, d'un halogénure de cuivre ou d'un mélange de ces espèces,
- 30 • la masse de contact renferme en outre un additif promoteur complémentaire $\beta 4$ choisi parmi un dérivé d'un acide du phosphore et un mélange de ces espèces.

A noter que par l'expression "un dérivé d'un acide du phosphore", on entend désigner un composé du phosphore qui est absolument différent d'un phosphure métallique (et ne doit pas être confondu avec un phosphure métallique) qui est connu

35 pour englober les combinaisons et alliages de phosphore avec au moins un autre

élément métallique pris à l'état simple.

A la place du cuivre métallique, on peut utiliser à titre d'halogénure de cuivre : un halogénure cuivreux, comme par exemple le chlorure cuivreux ; un halogénure cuivrique, comme par exemple le chlorure cuivrique ; et un mélange de ces espèces. On utilise de
5 préférence le cuivre métallique et/ou le chlorure cuivreux.

On peut utiliser à titre d'additif complémentaire $\beta 4$: un sel alcalin, un sel alcalino-terreux ou un sel métallique d'un acide hypophosphoreux ; un sel alcalin, un sel alcalino-terreux ou un sel métallique d'un acide phosphoreux (ortho, pyro, méta) ; un sel alcalin, un sel alcalino-terreux ou un sel métallique d'un acide hypophosphorique ; un sel alcalin,
10 un sel alcalino-terreux ou un sel métallique d'un acide phosphorique (ortho, pyro, méta) ; un sel alcalin d'un acide polyphosphorique de formule $M_{n+2}(P_nO_{3n+1})$ où M représente un métal alcalin et n est un nombre allant de 1 à 10 ; et un mélange de ces sels.

On utilise de préférence : un sel alcalin, un sel alcalino-terreux et/ou un sel de cuivre d'un acide hypophosphoreux, comme par exemple l'hypophosphite de sodium
15 NaH_2PO_2 , l'hypophosphite de potassium KH_2PO_2 , l'hypophosphite de calcium $Ca(H_2PO_2)_2$, l'hypophosphite de magnésium $Mg(H_2PO_2)_2$, l'hypophosphite d'aluminium $Al(H_2PO_2)_3$ et/ou l'hypophosphite de cuivre-II $Cu(H_2PO_2)_2$; un sel alcalin, un sel alcalino-terreux et/ou un sel de cuivre d'un acide phosphorique (ortho, pyro, méta), comme par exemple le phosphate trisodique Na_3PO_4 , le phosphate tripotassique K_3PO_4 , le
20 phosphate monocalcique $Ca(H_2PO_4)_2$, le phosphate bicalcique $CaHPO_4$, le phosphate tricalcique $Ca_3(PO_4)_2$, l'hydroxyorthophosphate de calcium $Ca_3(PO_4)_3OH$ et/ou le phosphate de cuivre-II $Cu(H_2PO_4)_2$; un sel alcalin d'un acide polyphosphorique ayant la formule précitée où $n = 3$, comme par exemple le polyphosphate de sodium $Na_5P_3O_{10}$.

La quantité d'additif $\beta 4$ (calculée en poids de phosphore élémentaire par rapport à
25 la masse de silicium engagé) se situe dans l'intervalle allant de 50 à 3000 ppm et, de préférence, allant de 80 à 1500 ppm et, mieux encore, allant de 90 à 1200 ppm ; au dessous de 50 ppm l'action du phosphore n'est pas vraiment décelable et au-dessus de 3000 ppm, le phosphore a un effet poison qui abaisse la productivité.

Selon une première variante de mise en œuvre de l'invention, l'additif promoteur
30 complémentaire $\beta 4$ est ajouté dans la masse de contact (à côté du silicium, du catalyseur au cuivre et des additifs promoteurs $\beta 1$, $\beta 2$ et éventuellement $\beta 3$) dans l'état où il se trouve naturellement. Dans le cas de cette première variante, on utilise plus préférentiellement l'hypophosphite de sodium NaH_2PO_2 , l'hypophosphite de potassium KH_2PO_2 , l'hypophosphite de calcium $Ca(H_2PO_2)_2$, l'hypophosphite de magnésium
35 $Mg(H_2PO_2)_2$, l'hypophosphite d'aluminium $Al(H_2PO_2)_3$ et/ou l'hypophosphite de cuivre-II $Cu(H_2PO_2)_2$. Convient tout spécialement bien l'hypophosphite de calcium $Ca(H_2PO_2)_2$.

Dans le cas de la première variante, convient tout spécialement bien l'emploi de 80

à 1500 ppm dudit hypophosphite de calcium $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$.

Selon une seconde variante de mise en œuvre de l'invention, l'additif promoteur complémentaire $\beta 4$ est ajouté dans la masse de contact (à côté du silicium et des additifs promoteurs $\beta 1$, $\beta 2$ et éventuellement $\beta 3$) sous la forme d'un adduct comportant
5 l'halogénure de cuivre constituant le catalyseur (α) et au moins un dérivé d'un acide du phosphore.

L'adduct utilisé dans le procédé conforme à l'invention est une matière sous forme particulière qui est généralement mise en œuvre à l'état préformé. Pour la préparation (réalisée au préalable) de l'adduct, on peut faire appel à n'importe quel procédé
10 commode pour mélanger mécaniquement et rendre ensuite homogène le mélange ainsi obtenu, l'halogénure de cuivre avec l'additif à base d'au moins un dérivé d'un acide du phosphore. On peut par exemple broyer l'halogénure de cuivre et l'additif, l'un et l'autre sous forme de particules comme par exemple une poudre, en opérant dans n'importe quel appareil de mélange conçu à cet effet.

Dans cette seconde variante, on utilise plus préférentiellement le phosphate trisodique Na_3PO_4 , le phosphate tripotassique K_3PO_4 , le phosphate monocalcique $\text{Ca}(\text{PO}_4\text{H}_2)_2$, le phosphate bicalcique CaHPO_4 , le phosphate tricalcique $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, l'hydroxyorthophosphate de calcium $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, le phosphate de cuivre-II $\text{Cu}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$,
15 et/ou le polyphosphate de sodium $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$. Conviennent tout spécialement bien, le phosphate tricalcique $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, et/ou l'hydroxyorthophosphate de calcium $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3\text{OH}$.

On a également trouvé que le fait d'utiliser le catalyseur au cuivre sous cette forme d'adduct a pour conséquence celle de procurer audit catalyseur une coulabilité (ce qui en facilite bien entendu la mise en œuvre) qui peut être améliorée par rapport à celles possédées par l'halogénure de cuivre utilisé seul (c'est à dire non sous forme d'adduct).

La quantité d'additif $\beta 4$ dans l'adduct n'est pas d'une importance capitale et elle peut varier entre de larges limites. Suivant l'invention, on préfère utiliser un adduct sous forme particulière dans lequel se trouve de 0,5 à 10% et, mieux, de 1 à 5% de son poids d'additif consistant dans au moins un dérivé d'un acide du phosphore.

Dans le cadre de la seconde variante, convient tout spécialement bien l'emploi d'un adduct sous forme particulière dans lequel l'halogénure de cuivre est le chlorure cuivreux et où il se trouve de 1 à 5% de son poids de phosphate tricalcique $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ et/ou d'hydroxyorthophosphate de calcium $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3\text{OH}$.

Le catalyseur (α) est utilisé généralement, dans le cas de la première variante comme dans celui de la seconde, à une teneur pondérale allant de 1 à 20%, de préférence
35 allant de 2 à 12%, par rapport à la masse de silicium engagé. Dans le cas de la seconde variante, la quantité de catalyseur (α) est choisie - à l'intérieur des zones de variation générale et préférée précitées et en fonction de la composition de l'adduct - de manière à

apporter dans la masse de contact une teneur en dérivé(s) d'un acide du phosphore (calculée en ppm de phosphore élémentaire par rapport à la masse de silicium engagé) qui se situe dans l'intervalle allant de 50 à 3000 ppm et, de préférence, allant de 80 à 1500 ppm et, mieux encore, allant de 90 à 1200 ppm.

- 5 Dans le cadre de cette seconde variante, convient donc tout spécialement bien l'emploi d'une quantité d'adduct à base de chlorure cuivreux et de 1 à 5% de son poids de phosphate tricalcique $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ et/ou d'hydroxyorthophosphate de calcium $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ qui apporte 80 à 1500 ppm de phosphore élémentaire.

- 10 Selon le mode de réalisation défini supra, le système catalytique contient en outre un additif promoteur $\beta 1$ à base de zinc métallique et/ou d'un composé du zinc ; on utilise de préférence le zinc métallique et/ou le chlorure de zinc.

- L'additif promoteur $\beta 1$ est présent à une teneur pondérale située dans l'intervalle allant de 0,01 à 2 %, de préférence allant de 0,02 à 0,5 %, (calculée en zinc métal par rapport au poids de silicium engagé). Jusqu'à 90 % en poids du zinc, de préférence
15 jusqu'à 50 % en poids du zinc peut être remplacé par un autre métal qui catalyse la chloration du cuivre et/ou qui forme un eutectique ou une phase à bas point de fusion avec les sels de cuivre et/ou les sels alcalins. Comme métal pouvant convenir on peut citer le cadmium, l'aluminium, le manganèse et l'argent.

- La teneur pondérale en étain et/ou en composé de l'étain (additif promoteur $\beta 2$ dont
20 la teneur est calculée en poids d'étain métal) se situe dans l'intervalle allant de 10 à 500 ppm et, de préférence, allant de 30 à 300 ppm par rapport à la masse de silicium engagée.

- Il est nécessaire d'avoir au moins 10 ppm d'étain métal. En outre une teneur pondérale supérieure à 500 ppm aurait un effet néfaste sur la réaction et notamment sur
25 la sélectivité. Comme composé à base d'étain, on utilise par exemple le chlorure d'étain. L'additif promoteur $\beta 2$ qui est utilisé de préférence est l'étain métal ; avantageusement cet étain métallique peut être ajouté sous forme de bronze.

A propos de l'additif promoteur facultatif $\beta 3$, dans le cas où on en utilise un, on précisera les points qui suivent :

- 30 ▪ la teneur pondérale en additif promoteur $\beta 3$ de type métal (calculée en poids de métal alcalin par rapport à la masse de silicium engagée) se situe dans l'intervalle allant de 0,01 à 2 % en poids et, de préférence, allant de 0,05 à 1,0 % en poids ; au dessous de 0,01 % en poids l'action du métal alcalin n'est pas vraiment décelable et au-dessus de 2 % en poids, le métal alcalin n'a pas l'effet attendu sur la sélectivité ;
35 ▪ comme composé de métal alcalin choisi parmi le Cs, le K et le Rb, on peut utiliser : les halogénures et par exemple le chlorure ; les carboxylates et par exemple le formiate ou l'acétate ; le chlorure de césium, le chlorure de potassium, le chlorure de

rubidium et/ou un mélange de ces composés sont les additifs promoteurs β 3 de type métal qui sont utilisés de préférence.

Pour le reste, il est souhaitable que la dimension particulière du silicium soit telle que le diamètre moyen d'au moins 50 % en poids des particules soit compris entre 10 et 500 μm et, de préférence, entre 60 et 200 μm . De même le catalyseur (α) et le groupe de promoteurs (β) se trouvent également sous forme de particules dont le diamètre moyen d'au moins 50 % en poids des particules est avantageusement compris entre 1 et 100 μm .

Le procédé de synthèse directe selon l'invention peut être mis en œuvre de façon générale dans un des trois types d'appareillages suivants : un réacteur du type à lit agité comme celui décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique US-A-2 449 821, un réacteur du type à lit fluidisé comme celui décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique US-A-2 389 931 ou dans un four rotatif.

La réaction de synthèse directe a lieu à une température se situant dans l'intervalle allant de 260 à 400°C et, de préférence, allant de 280 à 380 °C. Elle peut être conduite, en tout ou partie, sous une pression absolue d'halogénure d'alkyle égale à la pression atmosphérique (1 bar) ou supérieure à la pression atmosphérique ; quand on se situe dans ce dernier cas, on travaille généralement sous une pression absolue allant de 1,1 à 8 bars et, de préférence, allant de 1,5 à 5 bars.

Pour la conduite de la réaction de synthèse directe, on réalise avantageusement au préalable, comme cela est bien connu, une étape initiale d'activation de la masse de contact (formée par l'ensemble à base de silicium + catalyseur + promoteurs) ; un des moyens d'activation qui convient bien peut consister à porter ladite masse de contact à une certaine température qui peut être inférieure ou supérieure de quelques degrés à quelques dizaines de degrés à la température choisie pour la réaction de synthèse directe et située dans l'intervalle général ou préférentiel mentionné supra.

En utilisant le système catalytique (α) + (β) selon l'invention, on peut obtenir, lorsque la réaction est mise en œuvre, en lit agité comme en lit fluidisé, à une température allant de 260°C à 400°C et, de préférence, allant de 280 à 380 °C, une sélectivité en dialkyldihalogénosilane élevées et une teneur pondérale en sous-produits lourds faible, tout en ayant une activité moyenne très satisfaisante.

S'agissant de la sélectivité, évaluée par exemple par le rapport pondéral moyen MTCS/DMDCS : la valeur obtenue est de l'ordre ou inférieur à 0,10, pouvant atteindre une valeur aussi faible que 0,050.

S'agissant du pourcentage de lourds formés par rapport aux silanes obtenus, il est généralement inférieur à 3 % en poids, et il peut être aussi faible que 2 % en poids.

S'agissant de l'activité moyenne du système catalytique, elle est par exemple de l'ordre ou supérieure à 120 g de silanes/h/kg Si, pouvant atteindre 200 g de silanes/h/kg Si et même plus.

5 D'autres avantages et caractéristiques de la présente invention apparaîtront à la lecture des exemples suivants donnés à titre illustratif mais nullement limitatif.

Dans les exemples suivants, sauf mention contraire, on utilise un réacteur pilote cylindrique de diamètre intérieur 60 mm et de hauteur 250 mm, muni à sa base d'un distributeur de gaz en verre fritté. Le silicium et le système catalytique sont chargés sous forme d'une poudre dont la taille moyenne d'au moins 50 % en poids des particules est
10 comprise entre 60 et 200 μm .

La réaction s'effectue en lit agité et le réacteur est muni d'un élément chauffant extérieur.

ESSAI COMPARATIF A :

15 Système catalytique : CuCl / ZnCl_2 / Sn

Dans un réacteur vertical, cylindrique, en verre, muni d'un agitateur métallique et d'un distributeur de gaz en verre fritté, on charge une poudre constituée de : 210 g de silicium, 11,5 g de CuCl , 1,44 g de ZnCl_2 et 0,38 g de bronze contenant 10 % en poids
20 d'étain.

On chauffe progressivement le réacteur jusqu'à 200°C sous un courant d'azote. Puis en continuant d'élever la température du réacteur, on ferme le robinet d'azote et on commence à introduire le chlorure de méthyle avec un débit, mesuré à 20°C, de 60 g/h.

La température du réacteur est régulée à 315°C et le débit de chlorure de méthyle
25 est maintenu à 60 g/h pendant 8 heures, l'essai se déroule à pression atmosphérique.

Le mélange produit est analysé par chromatographie en phase vapeur, et il est caractérisé par :

- un ratio MTCS/DMDCS égal à 0,129 (% pondéral/ % pondéral), et
- une proportion de "lourds" (polysilanes) s'élevant à 5,2 % en poids.

30

EXEMPLE 1

Système catalytique : CuCl / ZnCl_2 / Sn / Ca (H_2PO_2)₂

Dans un réacteur vertical, cylindrique, en verre, muni d'un agitateur métallique et
35 d'un distributeur de gaz en verre fritté, on charge une poudre constituée de : 210 g de silicium, 11,5 g de CuCl , 1,44 g de ZnCl_2 , 0,38 g de bronze contenant 10 % en poids d'étain et 0,576 g de Ca (H_2PO_2)₂ (1000 ppm de P par rapport au Si engagé).

On chauffe progressivement le réacteur jusqu'à 200°C sous un courant d'azote. Puis en continuant d'élever la température du réacteur, on ferme le robinet d'azote et on commence à introduire le chlorure de méthyle avec un débit, mesuré à 20°C, de 60 g/h.

La température du réacteur est réglée à 315°C et le débit de chlorure de méthyle est maintenu à 60 g/h pendant 8 heures, l'essai se déroule à pression atmosphérique.

Le mélange produit est analysé par chromatographie en phase vapeur, et il est caractérisé par :

- un ratio MTCS/DMDCS égal à 0,069 (% pondéral/ % pondéral), et
- une proportion de "lourds" (polysilanes) s'élevant à 1,5 % en poids.

ESSAI COMPARATIF B :

Système catalytique : CuCl / ZnCl₂ / Sn / Cu₃P

Dans un réacteur vertical, cylindrique, en verre, muni d'un agitateur métallique et d'un distributeur de gaz en verre fritté, on charge une poudre constituée de : 210 g de silicium, 11,5 g de CuCl, 1,44 g de ZnCl₂, 0,38 g de bronze contenant 10 % en poids d'étain et 2,92 g de phosphure de cuivre Cu₃P contenant 7,2 % de phosphore (1000 ppm de P par rapport au Si engagé).

On chauffe progressivement le réacteur jusqu'à 200°C sous un courant d'azote. Puis en continuant d'élever la température du réacteur, on ferme le robinet d'azote et on commence à introduire le chlorure de méthyle avec un débit, mesuré à 20°C, de 60 g/h.

La température du réacteur est réglée à 315°C et le débit de chlorure de méthyle est maintenu à 60 g/h pendant 8 heures, l'essai se déroule à pression atmosphérique.

Le mélange produit est analysé par chromatographie en phase vapeur, et il est caractérisé par :

- un ratio MTCS/DMDCS égal à 0,123 (% pondéral/ % pondéral), et
- une proportion de "lourds" (polysilanes) s'élevant à 3,6 % en poids.

ESSAI COMPARATIF C :

Système catalytique : CuCl / ZnCl₂ / Sn

Dans un réacteur vertical, cylindrique, en verre, muni d'un agitateur métallique et d'un distributeur de gaz en verre fritté, on charge une poudre constituée de : 210 g de silicium, 16,4 g de CuCl, 1,64 g de ZnCl₂ et 0,38 g de bronze contenant 10 % en poids d'étain.

On chauffe progressivement le réacteur jusqu'à 200°C sous un courant d'azote. Puis en continuant d'élever la température du réacteur, on ferme le robinet d'azote et on

commence à introduire le chlorure de méthyle avec un débit, mesuré à 20°C, de 60 g/h.

La température du réacteur est réglée à 315°C et le débit de chlorure de méthyle est maintenu à 60 g/h pendant 8 heures, l'essai se déroule à pression atmosphérique.

- Le mélange produit est analysé par chromatographie en phase vapeur, et il est
- 5 caractérisé par :
- un ratio MTCS/DMDCS égal à 0,112 (% pondéral/ % pondéral), et
 - une proportion de "lourds" (polysilanes) s'élevant à 4,0 % en poids.

EXEMPLE 2

- 10 Système catalytique : $\text{CuCl}, \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ / ZnCl_2 / Sn

Dans un réacteur vertical, cylindrique, en verre, muni d'un agitateur métallique et d'un distributeur de gaz en verre fritté, on charge une poudre constituée de : 210 g de silicium, 16,4 g d'adduct $\text{CuCl}, \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ contenant 2 % en poids de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, 1,64 g de

15 ZnCl_2 et 0,38 g de bronze contenant 10 % en poids d'étain.

L'adduct est préparé par mélange mécanique, en opérant dans un mélangeur TURBULA (d'origine PROLABO), de la poudre de CuCl (d'origine PROLABO) avec de la poudre de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (d'origine PROLABO).

- On chauffe progressivement le réacteur jusqu'à 200°C sous un courant d'azote.
- 20 Puis en continuant d'élever la température du réacteur, on ferme le robinet d'azote et on commence à introduire le chlorure de méthyle avec un débit, mesuré à 20°C, de 60 g/h.

La température du réacteur est réglée à 315°C et le débit de chlorure de méthyle est maintenu à 60 g/h.

- L'essai se déroule à pression atmosphérique. L'essai est arrêté par l'opérateur
- 25 après 8 heures de production de méthylchlorosilanes (MCS).

Le mélange produit est analysé par chromatographie en phase vapeur, et il est caractérisé par :

- un ratio MTCS/DMDCS égal à 0,089 (% pondéral/ % pondéral), et
- une proportion de "lourds" (polysilanes) s'élevant à 2,8 % en poids.

30

ESSAI COMPARATIF D :

Système catalytique : Cu^0 / ZnCl_2 / Sn

- Dans un réacteur vertical, cylindrique, en verre, muni d'un agitateur métallique et
- 35 d'un distributeur de gaz en verre fritté, on charge une poudre constituée de : 210 g de silicium, 21,0 g de cuivre métallique, 1,64 g de ZnCl_2 et 0,38 g de bronze contenant 10 % en poids d'étain.

On chauffe progressivement le réacteur jusqu'à 200°C sous un courant d'azote. Puis en continuant d'élever la température du réacteur, on ferme le robinet d'azote et on commence à introduire le chlorure de méthyle avec un débit, mesuré à 20°C, de 60 g/h.

La température du réacteur est régulée à 315°C et le débit de chlorure de méthyle est maintenu à 60 g/h pendant 8 heures, l'essai se déroule à pression atmosphérique.

Le mélange produit est analysé par chromatographie en phase vapeur, et il est caractérisé par :

- un ratio MTCS/DMDCS égal à 0,168 (% pondéral/ % pondéral), et
- une proportion de "lourds" (polysilanes) s'élevant à 8 % en poids.

10

EXEMPLE 3

Système catalytique : Cu° / ZnCl₂ / Sn / Ca (H₂PO₂)₂

Dans un réacteur vertical, cylindrique, en verre, muni d'un agitateur métallique et d'un distributeur de gaz en verre fritté, on charge une poudre constituée de : 210 g de silicium, 21,0 g de cuivre métallique, 1,64 g de ZnCl₂, 0,38 g de bronze contenant 10 % en poids d'étain et 0,576 g de Ca (H₂PO₂)₂ (1000 ppm de P par rapport au Si engagé).

On chauffe progressivement le réacteur jusqu'à 200°C sous un courant d'azote. Puis en continuant d'élever la température du réacteur, on ferme le robinet d'azote et on commence à introduire le chlorure de méthyle avec un débit, mesuré à 20°C, de 60 g/h.

La température du réacteur est régulée à 315°C et le débit de chlorure de méthyle est maintenu à 60 g/h pendant 8 heures, l'essai se déroule à pression atmosphérique.

Le mélange produit est analysé par chromatographie en phase vapeur, et il est caractérisé par :

- un ratio MTCS/DMDCS égal à 0,091 (% pondéral/ % pondéral), et
- une proportion de "lourds" (polysilanes) s'élevant à 1,7 % en poids.

25

ESSAI COMPARATIF E :

Système catalytique : Cu° / ZnCl₂ / Sn / Cu₃P

30

Dans un réacteur vertical, cylindrique, en verre, muni d'un agitateur métallique et d'un distributeur de gaz en verre fritté, on charge une poudre constituée de : 210 g de silicium, 21,0 g de cuivre métallique, 1,64 g de ZnCl₂, 0,38 g de bronze contenant 10 % en poids d'étain et 2,95 g de phosphore de cuivre Cu₃P contenant 7,2 % de phosphore (1000 ppm de P par rapport au Si engagé).

35

On chauffe progressivement le réacteur jusqu'à 200°C sous un courant d'azote. Puis en continuant d'élever la température du réacteur, on ferme le robinet d'azote et on

commence à introduire le chlorure de méthyle avec un débit, mesuré à 20°C, de 60 g/h.

La température du réacteur est réglée à 315°C et le débit de chlorure de méthyle est maintenu à 60 g/h pendant 8 heures, l'essai se déroule à pression atmosphérique.

Le mélange produit est analysé par chromatographie en phase vapeur, et il est

5 caractérisé par :

- un ratio MTCS/DMDCS égal à 0,116 (% pondéral/ % pondéral), et
- une proportion de "lourds" (polysilanes) s'élevant à 4,3 % en poids.

REVENDICATIONS

- 1) Procédé de préparation d'alkylhalogénosilanes par réaction d'un halogénure d'alkyle, de préférence CH_3Cl , avec une masse solide, dite masse de contact, formée de silicium et d'un système catalytique comportant (α) un catalyseur au cuivre, et (β) un groupe d'additifs promoteurs comprenant :
- un additif $\beta 1$ choisi parmi le zinc métallique, un composé à base de zinc et un mélange de ces espèces,
 - un additif $\beta 2$ choisi parmi l'étain, un composé à base d'étain et un mélange de ces espèces,
 - éventuellement un additif $\beta 3$ choisi parmi le césium, le potassium, le rubidium, un composé dérivé de ces métaux et un mélange de ces espèces,
- ledit procédé de synthèse directe étant caractérisé par les points suivants pris en combinaison :
- le catalyseur au cuivre (α) est sous la forme de cuivre métallique, d'un halogénure de cuivre ou d'un mélange de ces espèces,
 - la masse de contact renferme en outre un additif promoteur complémentaire $\beta 4$ choisi parmi un dérivé d'un acide du phosphore et un mélange de ces espèces.
- 2) Procédé selon la revendication 1, caractérisé le catalyseur (α) est utilisé à une teneur pondérale allant de 1 à 20% par rapport à la masse de silicium engagé.
- 3) Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'additif promoteur complémentaire $\beta 4$ est choisi parmi : un sel alcalin, un sel alcalino-terreux ou un sel métallique d'un acide hypophosphoreux ; un sel alcalin, un sel alcalino-terreux ou un sel métallique d'un acide phosphoreux (ortho, pyro, méta) ; un sel alcalin, un sel alcalino-terreux ou un sel métallique d'un acide hypophosphorique ; un sel alcalin, un sel alcalino-terreux ou un sel métallique d'un acide phosphorique (ortho, pyro, méta) ; un sel alcalin d'un acide polyphosphorique de formule $\text{M}_{n+2}(\text{P}_n\text{O}_{3n+1})$ où M représente un métal alcalin et n est un nombre allant de 1 à 10 ; et un mélange de ces sels.
- 4) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la teneur en additif $\beta 4$ est située dans l'intervalle allant de 50 à 3000 ppm.
- 5) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que, selon une première variante de mise en œuvre de l'invention, l'additif promoteur

complémentaire $\beta 4$ est ajouté dans la masse de contact - à côté du silicium, du catalyseur au cuivre et des additifs promoteurs $\beta 1$, $\beta 2$ et éventuellement $\beta 3$ - dans l'état où il se trouve naturellement.

5 6) Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'on utilise l'hypophosphite de sodium NaH_2PO_2 , l'hypophosphite de potassium KH_2PO_2 , l'hypophosphite de calcium $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$, l'hypophosphite de magnésium $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$, l'hypophosphite de cuivre-II $\text{Cu}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ et/ou l'hypophosphite d'aluminium $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_2)_3$.

10 7) Procédé selon la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce que l'on utilise l'hypophosphite $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$.

15 8) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que, selon une seconde variante de mise en œuvre de l'invention, l'additif promoteur complémentaire $\beta 4$ est ajouté dans la masse de contact - à côté du silicium et des additifs promoteurs $\beta 1$, $\beta 2$ et éventuellement $\beta 3$ - sous la forme d'un adduct comportant l'halogénure de cuivre constituant le catalyseur (α) et au moins un dérivé d'un acide du phosphore.

20 9) Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'on utilise le phosphate trisodique Na_3PO_4 , le phosphate tripotassique K_3PO_4 , le phosphate monocalcique $\text{Ca}(\text{PO}_4\text{H}_2)_2$, le phosphate bicalcique CaHPO_4 , le phosphate tricalcique $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, l'hydroxyorthophosphate de calcium $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, le phosphate de cuivre-II $\text{Cu}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ et/ou le polyphosphate de sodium $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$.

25 10) Procédé selon la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce que l'on utilise le phosphate tricalcique $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ et/ou l'hydroxyorthophosphate de calcium $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3\text{OH}$.

30 11) Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, caractérisé en ce que la quantité de catalyseur (α) est choisie - à l'intérieur de la zone de variation générale selon la revendication 2 et en fonction de la composition de l'adduct - de manière à apporter dans la masse de contact une teneur en dérivé(s) d'un acide du phosphore, calculée en ppm de phosphore élémentaire par rapport à la masse de silicium engagé, qui se situe dans l'intervalle allant de 50 à 3000 ppm

35 12) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que la teneur en additif $\beta 1$ est située dans l'intervalle allant de 0,01 à 2,0 %.

13) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que l'additif $\beta 1$ est le zinc métallique et/ou le chlorure de zinc.

5 14) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que la teneur en additif $\beta 2$ est située dans l'intervalle allant de 10 à 500 ppm.

15) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que l'additif $\beta 2$ est l'étain métal.

10 16) Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que l'étain métallique est engagé sous forme de bronze.

15 17) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que la teneur en additif $\beta 3$, quand on en utilise un, est située dans l'intervalle allant de : 0,01 à 2,0 %.

20 18) Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que l'additif $\beta 3$ est le chlorure de césium, le chlorure de potassium, le chlorure de rubidium et/ou un mélange de ces composés.

25 19) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisé en ce que la réaction de synthèse directe est conduite à une température se situant dans l'intervalle allant de 260°C à 400°C, sous une pression égale ou supérieure à la pression atmosphérique.

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR2004/002759

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C07F7/16

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C07F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no des revendications visées
P, A	FR 2 848 211 A (RHONE POULENC CHIMIE) 11 juin 2004 (2004-06-11) revendication 1	1-19
A	EP 0 778 279 A (DOW CORNING) 11 juin 1997 (1997-06-11) revendication 1; tableau 1	1-19
A	US 6 258 970 B1 (BABLIN JOHN MATTHEW ET AL) 10 juillet 2001 (2001-07-10) revendication 1; figure 1	1-19
A	EP 1 156 051 A (GEN ELECTRIC) 21 novembre 2001 (2001-11-21) revendication 1	1-19
	----- -/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

G document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

20 avril 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

02/05/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Baston, E

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR2004/002759

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 1 173 447 A (GEN ELECTRIC) 23 janvier 2002 (2002-01-23) revendication 1 -----	1-19
A	DE 34 25 424 A (GEN ELECTRIC) 7 février 1985 (1985-02-07) revendication 1 -----	1-19

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR2004/002759

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2848211	A	11-06-2004	FR 2848211 A1	11-06-2004
			AU 2003298434 A1	10-08-2004
			WO 2004063205 A1	29-07-2004
EP 0778279	A	11-06-1997	US 5596119 A	21-01-1997
			DE 69631944 D1	29-04-2004
			DE 69631944 T2	20-01-2005
			EP 0778279 A1	11-06-1997
			JP 9169778 A	30-06-1997
US 6258970	B1	10-07-2001	EP 1156051 A2	21-11-2001
			JP 2002179686 A	26-06-2002
			DE 60003667 D1	07-08-2003
			DE 60003667 T2	15-04-2004
			EP 1173447 A1	23-01-2002
			JP 2002542250 T	10-12-2002
			WO 0063217 A1	26-10-2000
EP 1156051	A	21-11-2001	US 6258970 B1	10-07-2001
			EP 1156051 A2	21-11-2001
			JP 2002179686 A	26-06-2002
EP 1173447	A	23-01-2002	DE 60003667 D1	07-08-2003
			DE 60003667 T2	15-04-2004
			EP 1173447 A1	23-01-2002
			JP 2002542250 T	10-12-2002
			WO 0063217 A1	26-10-2000
			US 6258970 B1	10-07-2001
DE 3425424	A	07-02-1985	US 4500724 A	19-02-1985
			DE 3425424 A1	07-02-1985
			AU 3083784 A	31-01-1985
			BR 8403806 A	09-07-1985
			CA 1229842 A1	01-12-1987
			DD 232278 A5	22-01-1986
			DE 3448237 C2	02-02-1995
			FR 2549838 A1	01-02-1985
			GB 2144137 A ,B	27-02-1985
			JP 1040035 B	24-08-1989
			JP 1628201 C	20-12-1991
			JP 60078992 A	04-05-1985
			JP 1164439 A	28-06-1989
			JP 1935556 C	26-05-1995
			JP 5029400 B	30-04-1993
			SU 1838316 A3	30-08-1993
			US RE33452 E	20-11-1990

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/FR2004/002759

 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C07F7/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	FR 2 848 211 A (RHONE POULENC CHIMIE) 11 June 2004 (2004-06-11) claim 1	1-19
A	EP 0 778 279 A (DOW CORNING) 11 June 1997 (1997-06-11) claim 1; table 1	1-19
A	US 6 258 970 B1 (BABLIN JOHN MATTHEW ET AL) 10 July 2001 (2001-07-10) claim 1; figure 1	1-19
A	EP 1 156 051 A (GEN ELECTRIC) 21 November 2001 (2001-11-21) claim 1	1-19
	----- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 April 2005

Date of making of the international search report

02/05/2005

Name and mailing address of the ISA

 European Patent Office, P B 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,
 Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Baston, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2004/002759

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 173 447 A (GEN ELECTRIC) 23 January 2002 (2002-01-23) claim 1	1-19
A	DE 34 25 424 A (GEN ELECTRIC) 7 February 1985 (1985-02-07) claim 1	1-19

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2004/002759

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2848211	A	11-06-2004	FR 2848211 A1	11-06-2004
			AU 2003298434 A1	10-08-2004
			WO 2004063205 A1	29-07-2004
EP 0778279	A	11-06-1997	US 5596119 A	21-01-1997
			DE 69631944 D1	29-04-2004
			DE 69631944 T2	20-01-2005
			EP 0778279 A1	11-06-1997
			JP 9169778 A	30-06-1997
US 6258970	B1	10-07-2001	EP 1156051 A2	21-11-2001
			JP 2002179686 A	26-06-2002
			DE 60003667 D1	07-08-2003
			DE 60003667 T2	15-04-2004
			EP 1173447 A1	23-01-2002
			JP 2002542250 T	10-12-2002
			WO 0063217 A1	26-10-2000
EP 1156051	A	21-11-2001	US 6258970 B1	10-07-2001
			EP 1156051 A2	21-11-2001
			JP 2002179686 A	26-06-2002
EP 1173447	A	23-01-2002	DE 60003667 D1	07-08-2003
			DE 60003667 T2	15-04-2004
			EP 1173447 A1	23-01-2002
			JP 2002542250 T	10-12-2002
			WO 0063217 A1	26-10-2000
			US 6258970 B1	10-07-2001
DE 3425424	A	07-02-1985	US 4500724 A	19-02-1985
			DE 3425424 A1	07-02-1985
			AU 3083784 A	31-01-1985
			BR 8403806 A	09-07-1985
			CA 1229842 A1	01-12-1987
			DD 232278 A5	22-01-1986
			DE 3448237 C2	02-02-1995
			FR 2549838 A1	01-02-1985
			GB 2144137 A , B	27-02-1985
			JP 1040035 B	24-08-1989
			JP 1628201 C	20-12-1991
			JP 60078992 A	04-05-1985
			JP 1164439 A	28-06-1989
			JP 1935556 C	26-05-1995
			JP 5029400 B	30-04-1993
			SU 1838316 A3	30-08-1993
			US RE33452 E	20-11-1990